

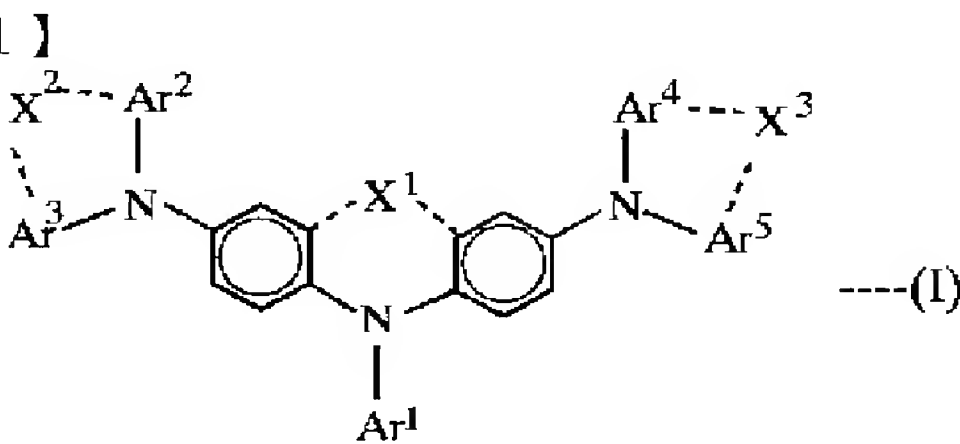
(51)Int.Cl.⁶識別記号F I
C 0 9 K 11/06C 0 9 K 11/06Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L （全 16 頁）

(21)出願番号	特願平9－29938	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 2 月14日	(72)発明者	川村 久幸 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(74)代理人	弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】
【課題】 高輝度発光が可能で、かつ耐熱性と長寿命とを備えた有機電界発光素子及びこの素子の有機化合物層に含有させるアミン化合物を提供すること。
【解決手段】 発光層、正孔輸送層、正孔注入層などの有機化合物層中に、一般式（I）
合基を示し、それらは同一でも異なってもよい。〕で表されるアミン化合物を含有させてなる有機電界発光素子、及び上記一般式（I）で表されるアミン化合物である。

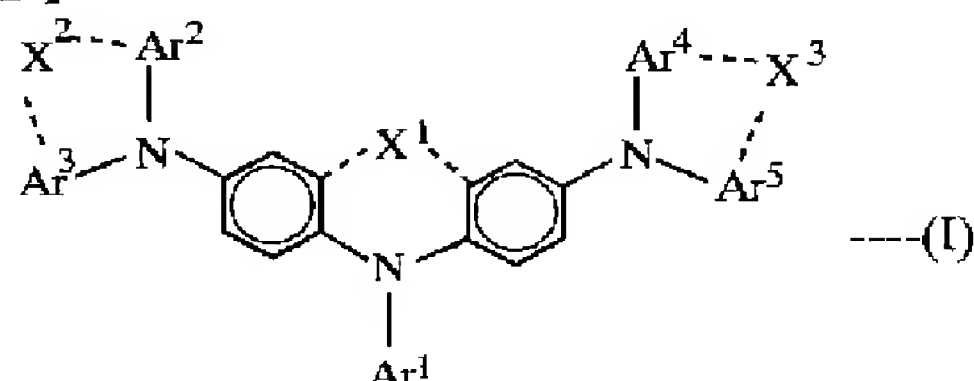


〔式中、Ar¹ は核炭素数6～18のアリール基、Ar² ～Ar⁵ は核炭素数6～18のアリーレン基、X¹ は単結合，－O－，－S－，－(CH₂)_n－（nは1～6の整数）又は－C（CH₃）₂－である連結基を示し、それらはあってもよく、なくてもよく、X² およびX³ は、それぞれ単結合，－O－，－S－，－(CH₂)_n－（nは1～6の整数）又は－C（CH₃）₂－である結

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなる有機電界発光素子において、上記有機化合物層中に、一般式（I）

【化1】



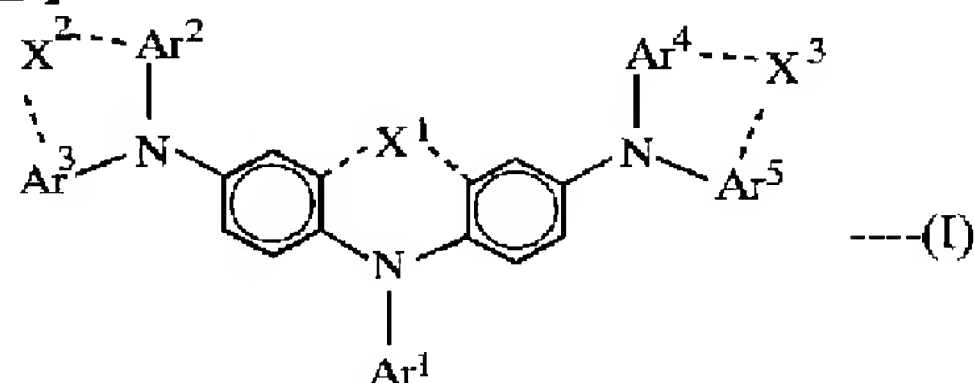
〔式中、Ar¹ は置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリール基、Ar²～Ar⁵ は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリーレン基を示し、X¹ は、単結合、－O－、－S－、－(CH₂)_n－（nは1～6の整数）又は－C(CH₃)₂－である連結基を示し、これらの連結基はあってもよく、なくてもよく、X² およびX³ は、それぞれ単結合、－O－、－S－、－(CH₂)_n－（nは1～6の整数）又は－C(CH₃)₂－である連結基を示し、それらは同一でも異なってもよい。〕で表されるトリアミン化合物を含有させたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 陽極と有機発光層との間に介在する有機化合物層中に、前記一般式（I）で表されるトリアミン化合物を含有させてなる請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記一般式（I）で表されるトリアミン化合物を、正孔注入材料または正孔輸送材料として有機化合物層中に含有させてなる請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 一般式（I）

【化2】



〔式中、Ar¹ は置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリール基、Ar²～Ar⁵ は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリーレン基を示し、X¹ は、単結合、－O－、－S－、－(CH₂)_n－（nは1～6の整数）又は－C(CH₃)₂－である連結基を示し、これらの連結基はあってもよく、なくてもよく、X² およびX³ は、それぞれ単結合、－O－、－S－、－(CH₂)_n－（nは1～6の整数）又は－C(CH₃)₂－である連結基を示し、それらは同一でも異なってもよい。〕で表されるトリアミン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関し、さらに詳しくは、カルbazolリル基などの特定の構造を有するトリアミン化合物を正孔注入層や正孔輸送層などに含有し、耐熱性と長寿命とを兼ね備えた有機電界発光素子、及び特にこの有機電界発光素子に有効に用いられるトリアミン化合物に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】電界発光を利用した電界発光素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。この電界発光素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機電界発光素子と有機化合物を用いてなる有機電界発光素子とがあり、このうち、有機電界発光素子は、印加電圧を大幅に低くしうる小型化、薄型化が容易である上、消費電力が低く、面発光が可能であり、かつ三原色の発光も容易であるなどの特徴を有することから、次世代の表示素子として、ディスプレイやカーナビゲーション等に適用するべく積極的に開発が進められている。

20 【0003】この有機電界発光素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を有機発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔輸送層を有機発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が有機発光層に注入され、さらに、有機発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔輸送層が電子を輸送しないので、正孔輸送層と有機発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

30 【0004】また、陽極と正孔輸送層との間に、正孔の注入を受ける層として正孔注入層を設けた有機電界発光素子も知られている。この場合、正孔注入層を設けることにより、陽極と正孔輸送層の間のエネルギー差が小さくなり、正孔の注入性を向上させることができる。更には、同一の材料を用いて、正孔注入層と正孔輸送層の機能を付与した、正孔注入輸送層を備えた有機電界発光素子も知られており、正孔注入層と正孔輸送層の両方の機能を備えた正孔注入輸送材料も知られている。

40 【0005】ところで、このような有機電界発光素子は、一般に駆動している間に発光が急激に減衰するという欠点を有し、実用化にとって大きな障害となっていた。特に、高温（例えば、80℃を越える温度）において駆動させた場合に発光が減衰しやすいことが知られて

いる。そこで、このような欠点を克服するために、例えば正孔注入輸送材料としてトリアミン化合物やテトラアミン化合物を用いることが開示されているが（特開平4-308688号公報、特開平8-193191号公報）、耐熱性に対する記載はない。

【0006】また、2つ又は3つのカルバゾリル骨格を有するジアミン又はトリアミン化合物を正孔輸送材料として用いた高輝度発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記する。）が開示されている（特開平7-90256号公報、特開平8-3547号公報）。しかしながら、この有機EL素子も耐熱性については、必ずしも満足しうるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、高輝度発光が可能で、かつ耐熱性と長寿命とを兼ね備えた有機電界発光素子を提供することを目的とするものである。

【0008】

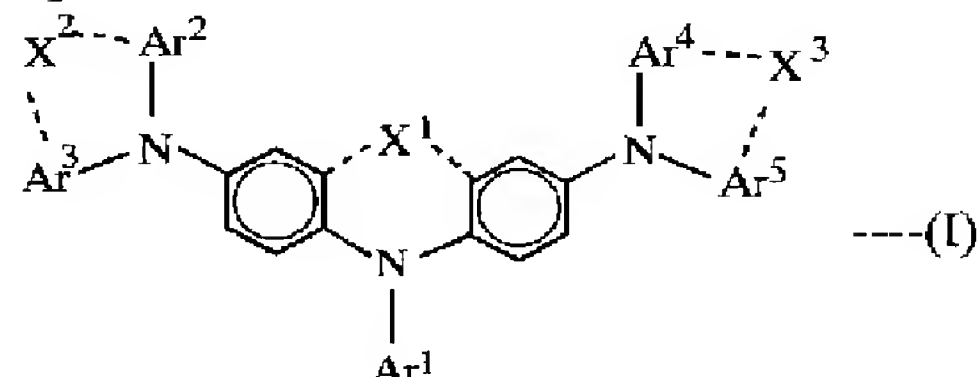
【課題を解決するための手段】本発明者らは、高輝度発光が可能で、かつ耐熱性と長寿命とを兼ね備えた有機電界発光素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するトリアミン化合物を有機電界発光素子の有機化合物層に含有させることにより、特に該素子の正孔注入材料または正孔輸送材料、なかんずく正孔注入層材料として用いることにより、前記目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

〔1〕、少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなる有機電界発光素子において、上記有機化合物層中に、一般式（I）

【0010】

【化3】



【0011】〔式中、 Ar^1 は置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリール基、 $Ar^2 \sim Ar^5$ は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリーレン基を示し、 X^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-$ （ n は1～6の整数）又は $-C(CH_3)_2-$ である連結基を示し、これらの連結基はあってもよく、なくてもよく、 X^2 および X^3 は、それぞれ単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-$ （ n は1～6の整数）又は $-C(CH_3)_2-$ である連結基を

示し、それらは同一でも異なってもよい。〕で表されるトリアミン化合物を含有させたことを特徴とする有機電界発光素子。

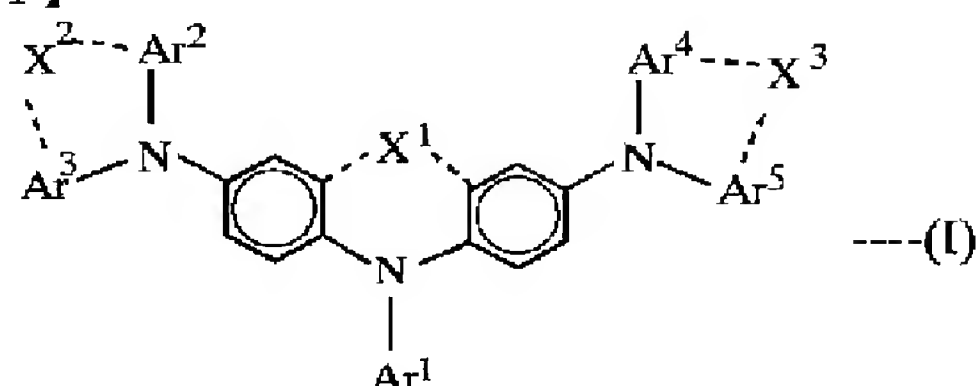
〔2〕、陽極と有機発光層との間に介在する有機化合物層中に、前記一般式（I）で表されるトリアミン化合物を含有させてなる前記〔1〕記載の有機電界発光素子。

〔3〕、前記一般式（I）で表されるトリアミン化合物を、正孔注入材料または正孔輸送材料として有機化合物層中に含有させてなる前記〔1〕又は〔2〕記載の有機電界発光素子。

〔4〕、一般式（I）

【0012】

【化4】



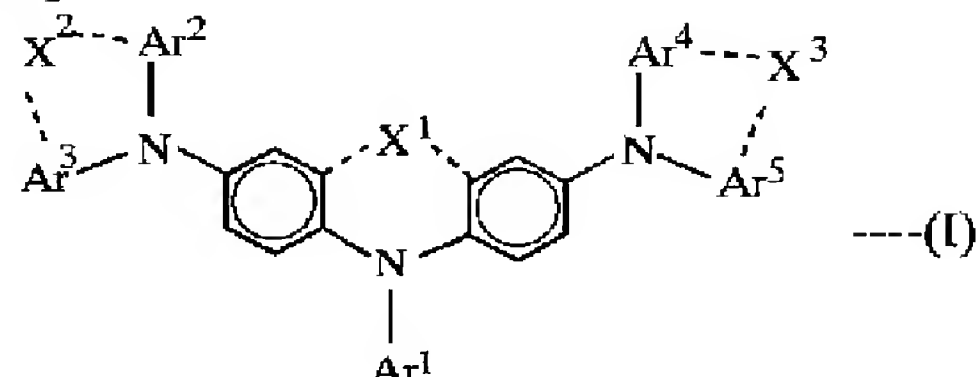
【0013】〔式中、 Ar^1 は置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリール基、 $Ar^2 \sim Ar^5$ は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリーレン基を示し、 X^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-$ （ n は1～6の整数）又は $-C(CH_3)_2-$ である連結基を示し、これらの連結基はあってもよく、なくてもよく、 X^2 および X^3 は、それぞれ単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-$ （ n は1～6の整数）又は $-C(CH_3)_2-$ である連結基を示し、それらは同一でも異なってもよい。〕で表されるトリアミン化合物。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のトリアミン化合物は、上記一般式（I）

【0015】

【化5】



【0016】で表される構造を有する化合物である。上記一般式（I）において、 Ar^1 は置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリール基を示し、 $Ar^2 \sim Ar^5$ は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない核炭素数6～18のアリーレン基を示す。ここで、核炭素数6～18のアリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げられ、核炭素数6～18のアリーレン基としては、例

5

例えばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、ターフェニレン基、アントラニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基などが挙げられる。

【0017】また、これらのアリール基やアリーレン基に導入しうる置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基などを挙げることができる。アルキル基としては、炭素数1～6のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～6のものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イ*

6

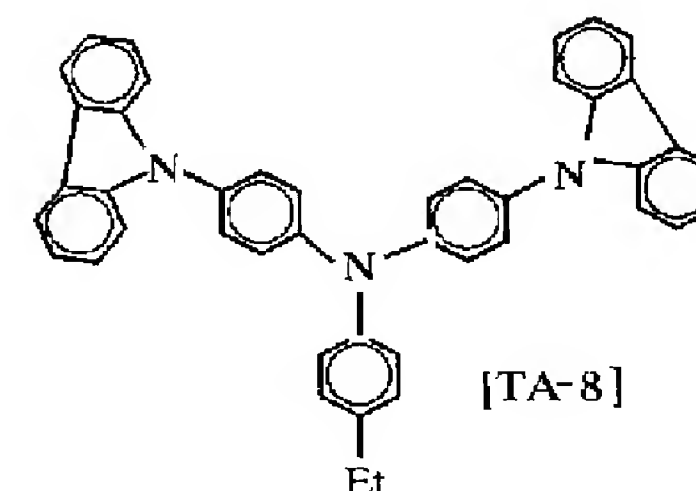
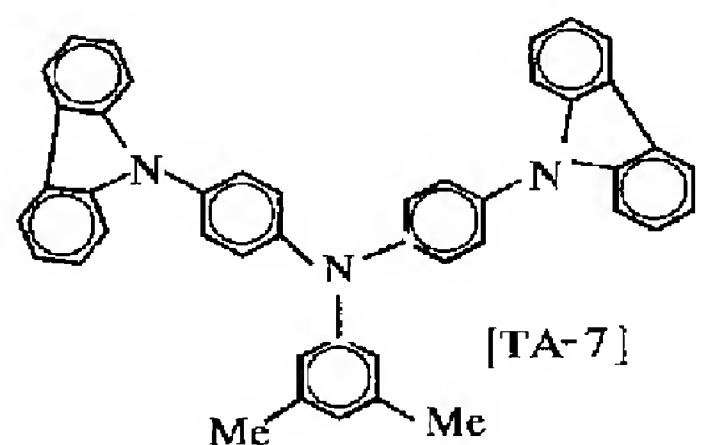
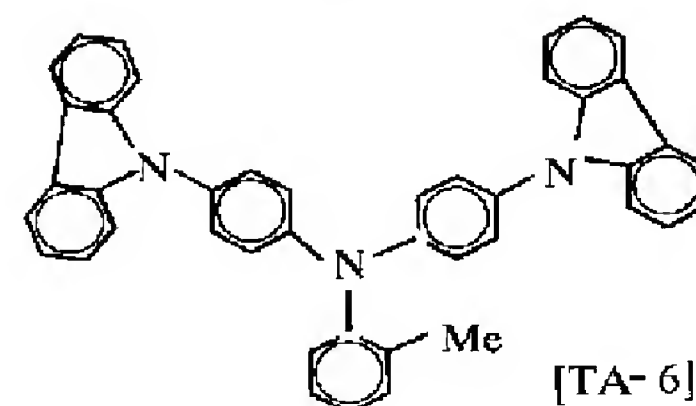
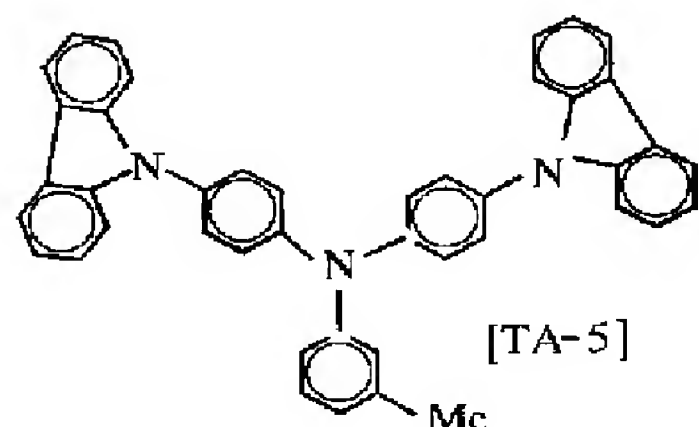
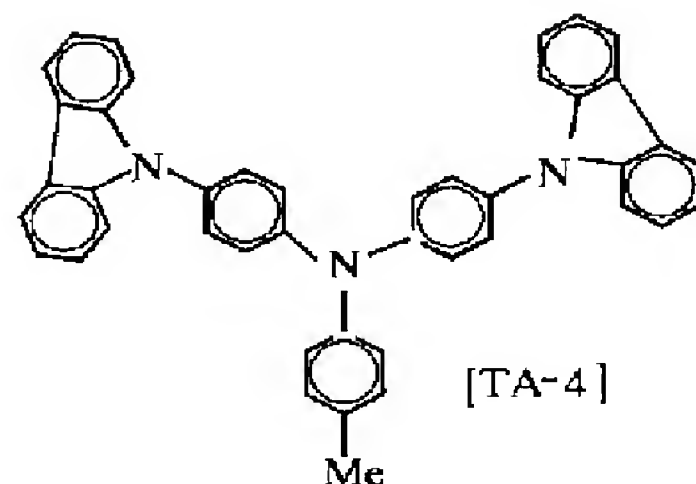
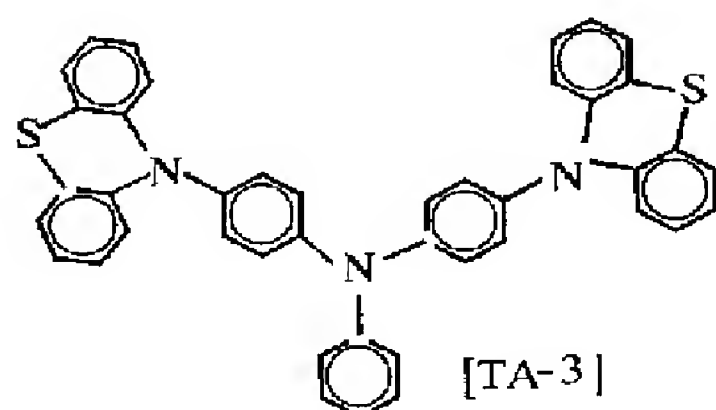
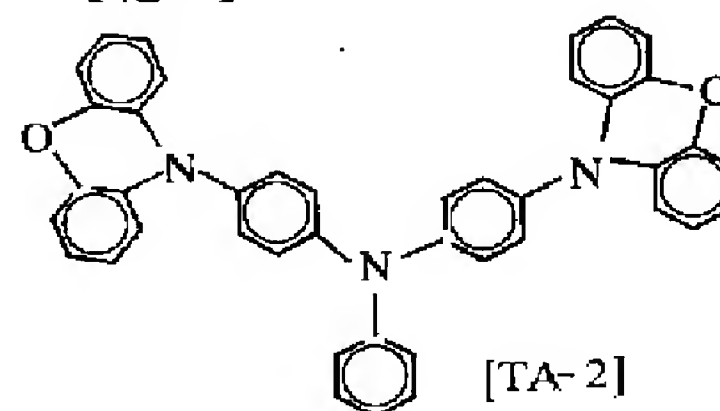
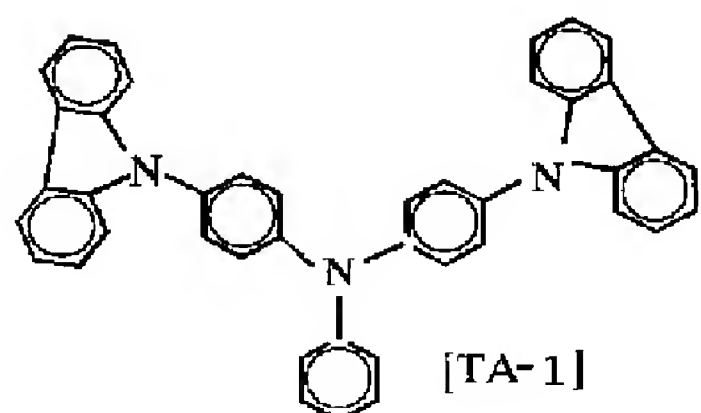
*ソペントキシ基、シクロペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、イソヘキソキシ基、シクロヘキソキシ基などが挙げられる。これらの置換基の位置や数については特に制限はない。また、前記 $Ar^2 \sim Ar^5$ はたがいに同一でも異なってもよい。

【0018】一方、 X^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-$ (n は1～6の整数) 又は $-C(CH_3)_2-$ である連結基を示し、それらはあってもよく、なくてもよい。 X^2 および X^3 は、それぞれ単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-$ (n は1～6の整数) 又は $-C(CH_3)_2-$ である連結基を示し、それらは同一でも異なってもよい。

【0019】この一般式(I)で表されるアミン化合物の例としては、

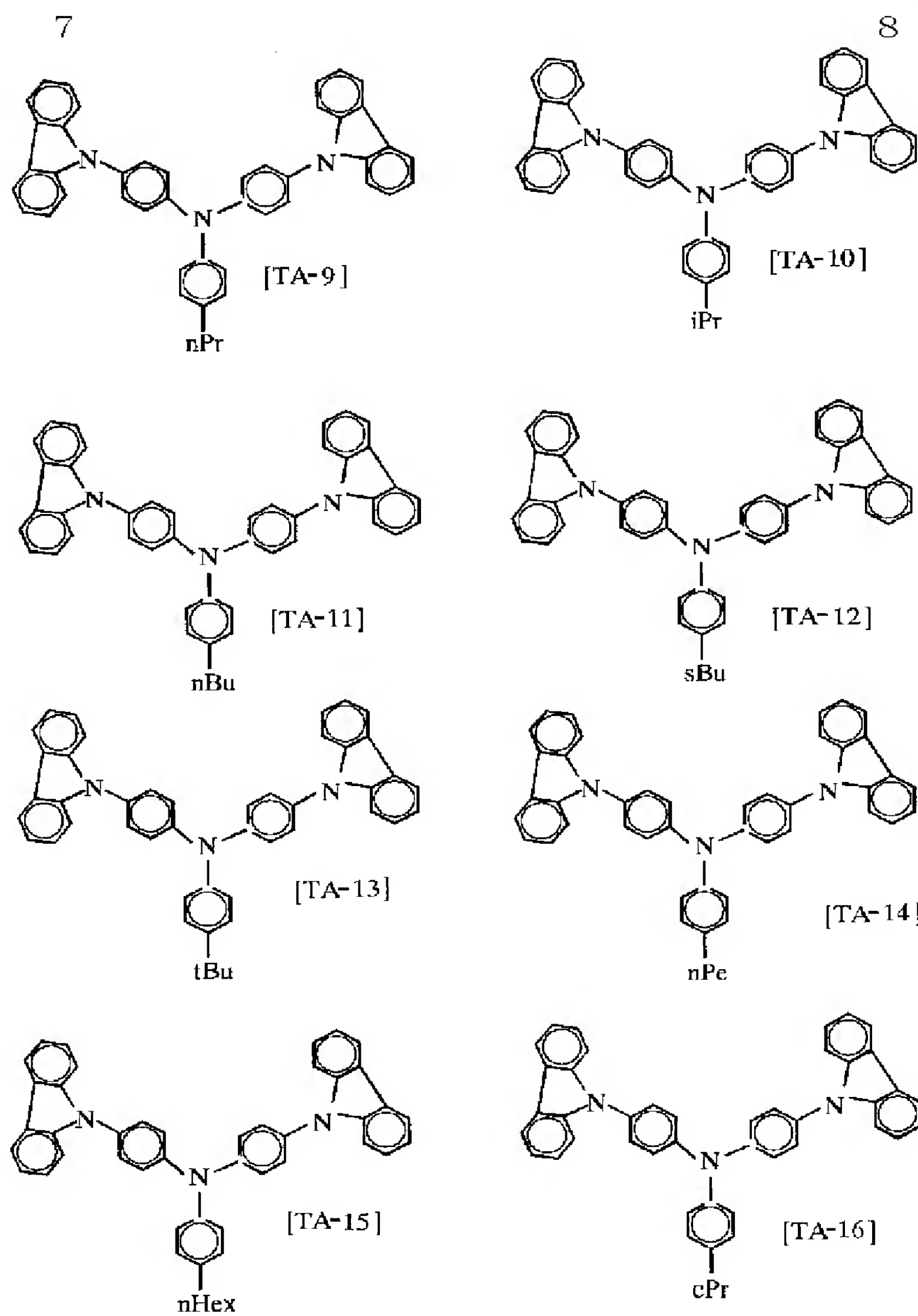
【0020】

【化6】



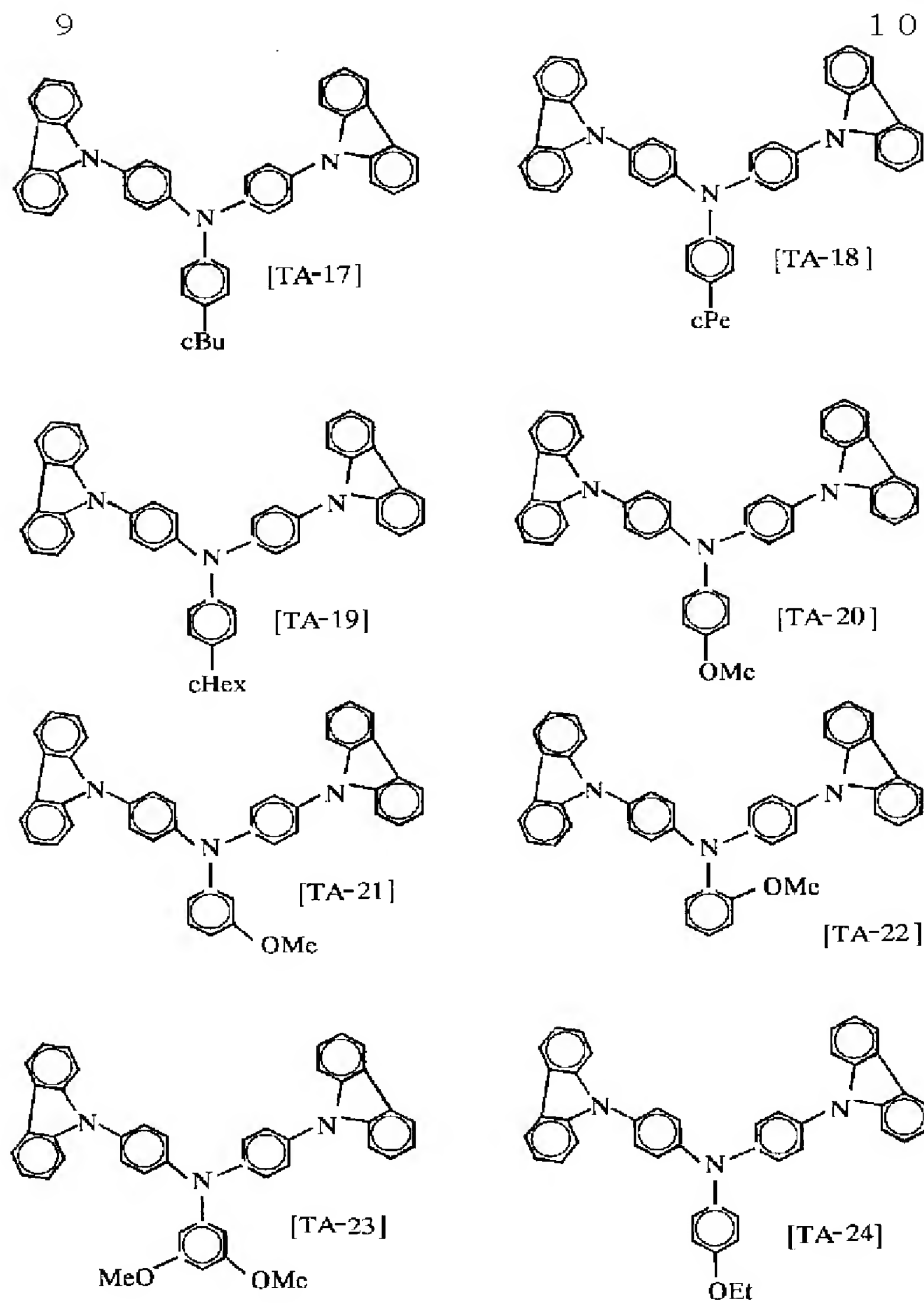
【0021】

※ ※【化7】



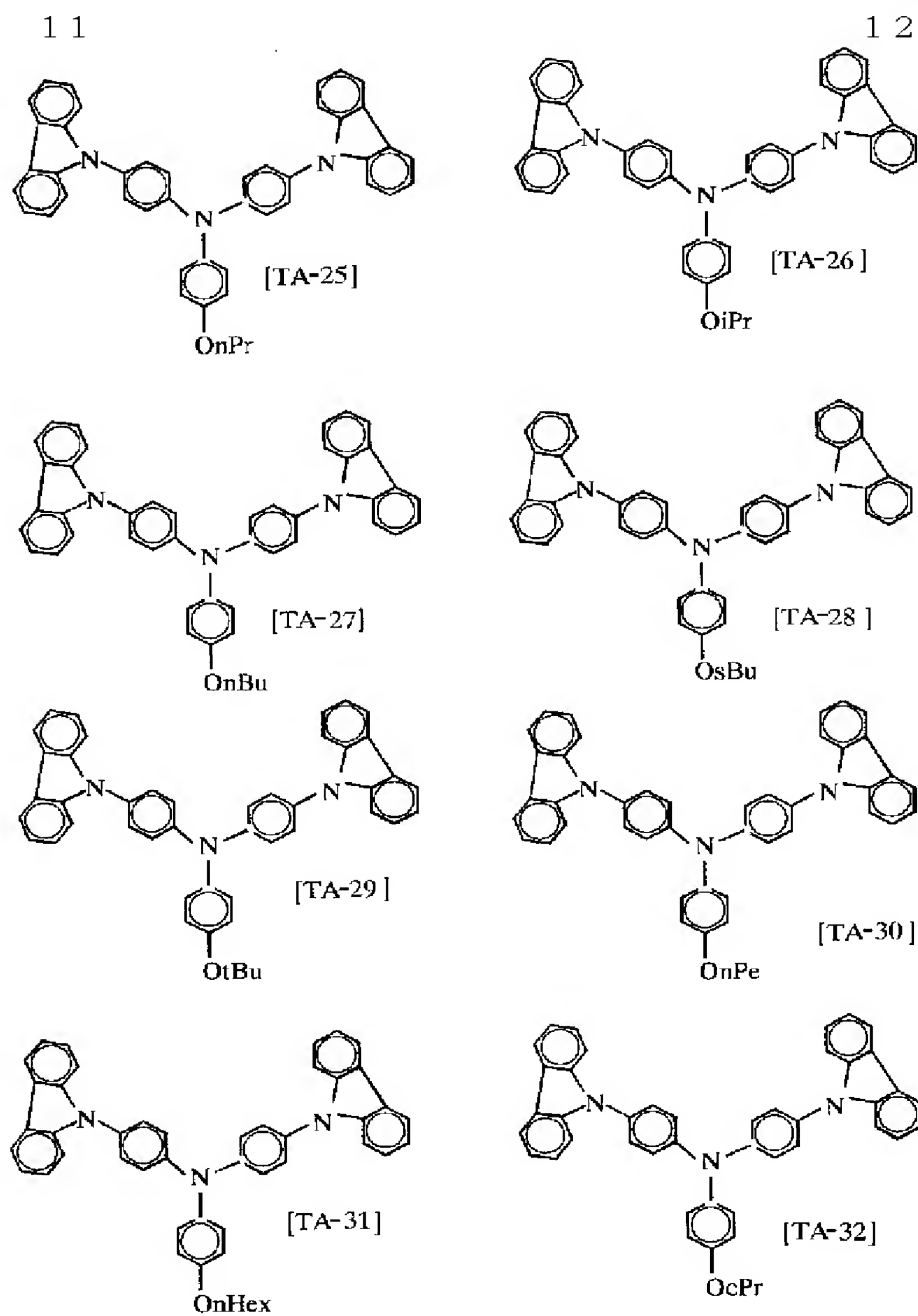
【0022】

* * 【化8】



【0023】

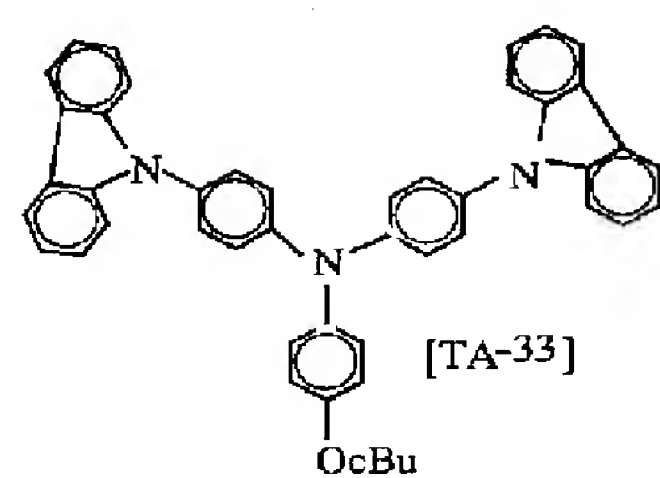
* * 【化9】



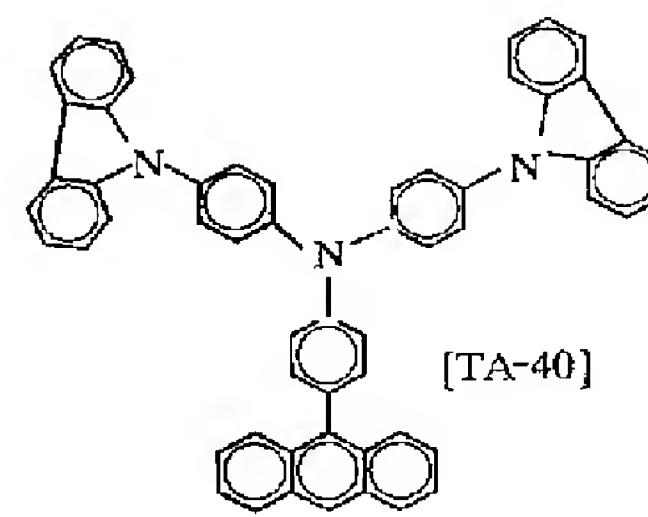
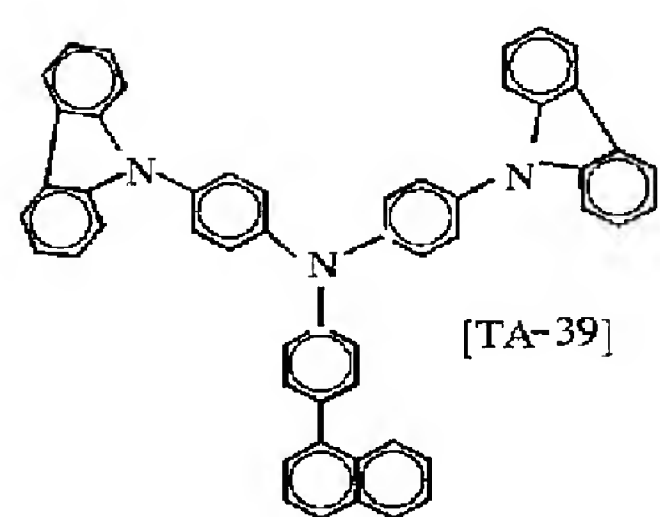
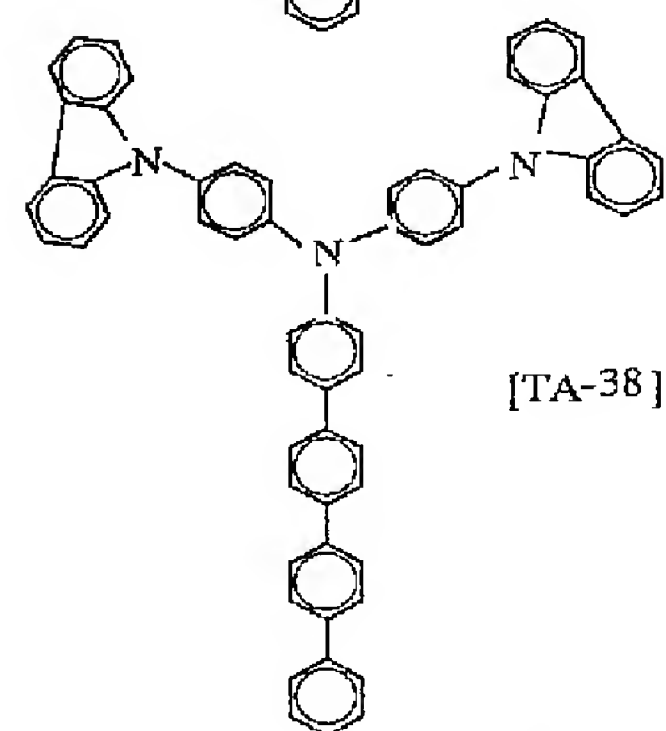
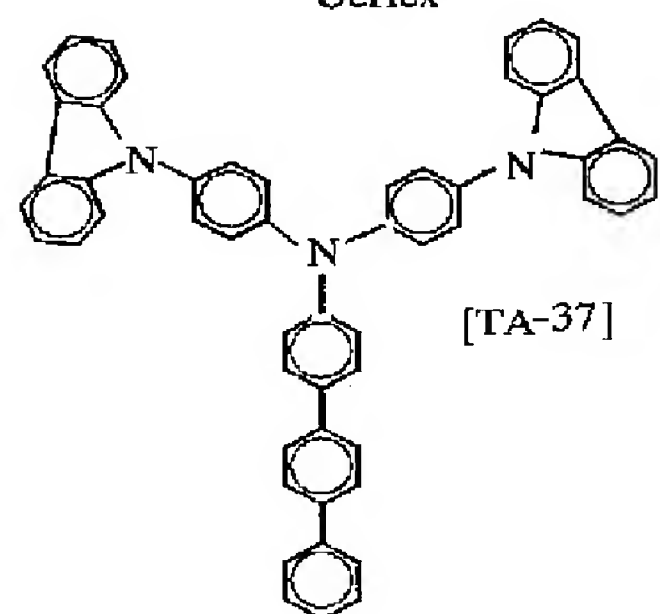
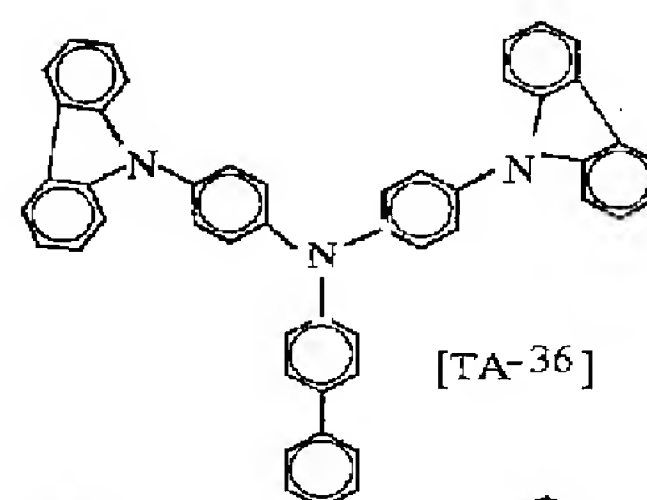
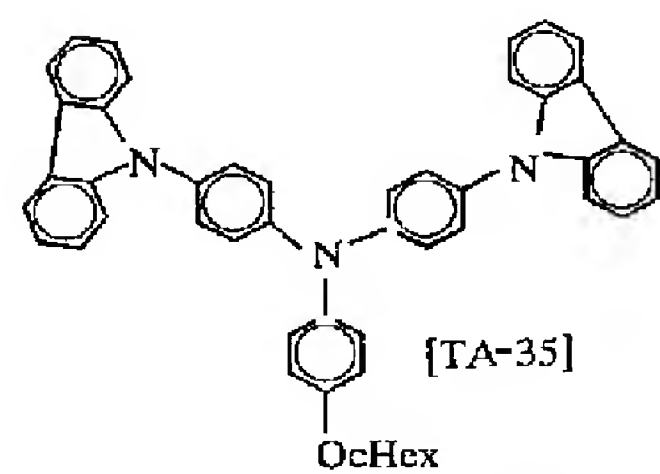
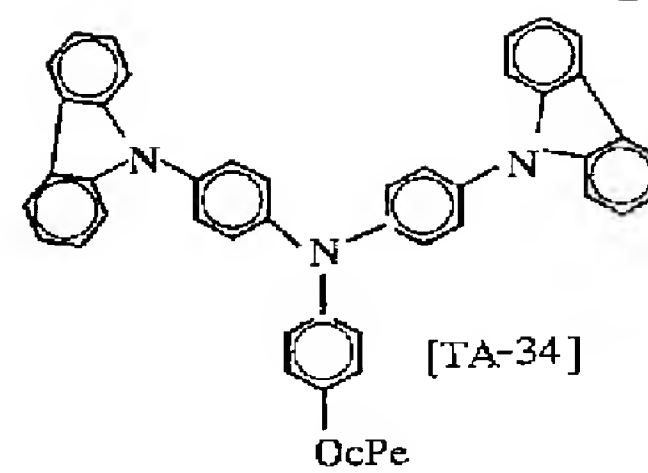
【0024】

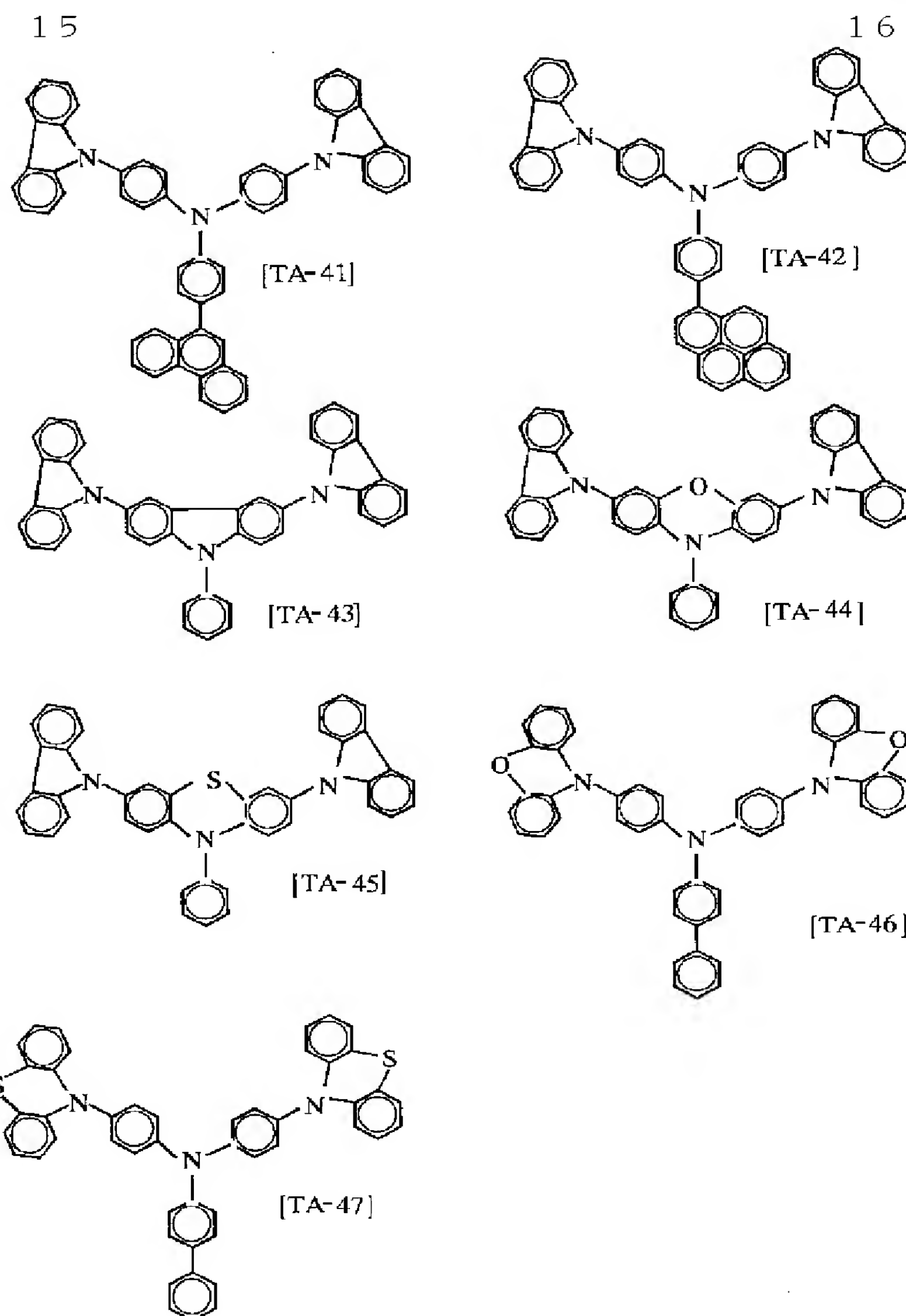
* * 【化10】

13



14





などを挙げることができる。

【0026】本発明の有機電界発光素子は、少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなるものであって、その構造としては、①陽極／有機発光層／陰極、②陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極、③陽極／有機発光層／電子注入層／陰極、④陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極、⑤陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などがあるが、一对の電極（陽極と陰極）により挟持された有機化合物層（上記①の構成の素子においては有機発光層、②の構成の素子においては正孔輸送層及び有機発光層、③の構成の素子においては有機発光層、④の構成の素子においては正孔輸送層及び有機発光層、⑤の構成の素子においては正孔注入層、正孔輸送層及び有機発光層）の少なくとも一層が、上記一般式（I）で表されるトリアミン化合物を含んでいれば、上記①～⑤のいずれの構成であってもよい。なお、これらの構成の有機電界発光素子は、いずれも基板により支持されること＊50

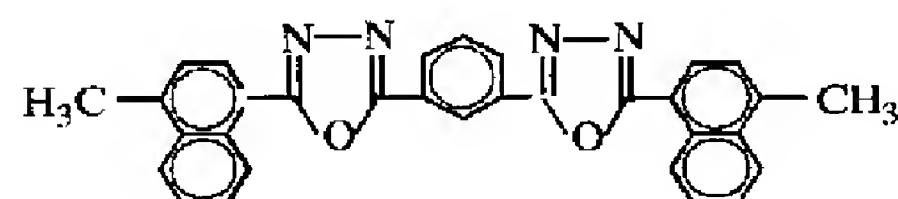
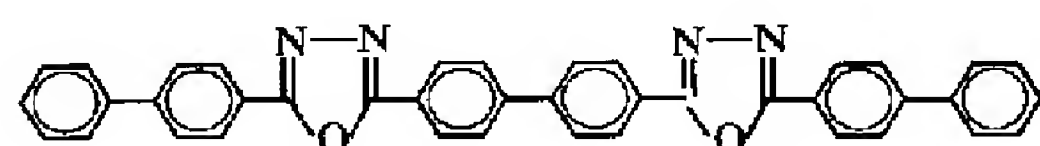
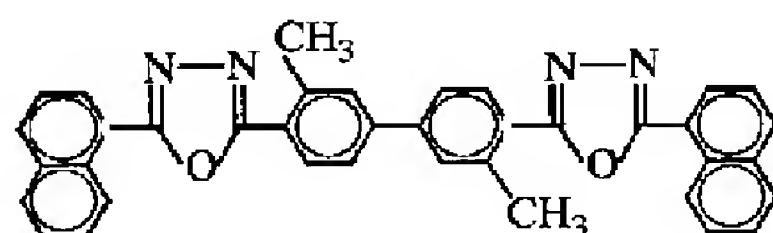
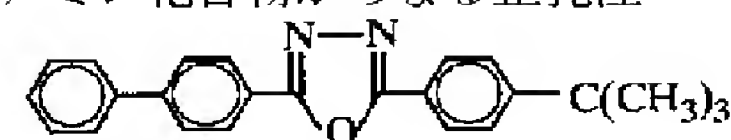
＊が好ましい。この基板については特に制限はなく、従来の有機電界発光素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。また、前記一般式（I）で表されるトリアミン化合物は一種のみを含んでいてもよく、二種以上を含んでいてもよい。

【0027】本発明の有機電界発光素子においては、前記トリアミン化合物は、有機発光層や陽極と有機発光層との間に介在する有機化合物層（正孔注入層、正孔輸送層など）に含有させるのが好ましく、特に正孔注入材料として正孔注入層に含有させるか、正孔輸送材料として正孔輸送層に含有させるのが有利である。中でも、正孔注入材料として正孔注入層に含有させるのが有利である。

【0028】前記トリアミン化合物を含む正孔注入層は、該トリアミン化合物のみからなる単層構造でもよいし、該トリアミン化合物と、有機電界発光素子の正孔注入層材料として従来より使用されている物質の層との複

1 7

層構造であってもよい。さらには、該トリアミン化合物と有機電界発光素子の正孔注入層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造であってもよい。このような材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。複層構造の正孔注入層を採用する場合、本発明のトリアミン化合物からなる正孔注*



で表される化合物が挙げられる。

【0031】本発明のトリアミン化合物を含む正孔注入層は、該トリアミン化合物と、必要に応じて他の正孔注入層材料とを用いて、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法などにより形成することができる。更には、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリエステルなどの透明ポリマーに、該トリアミン化合物を分散させた溶液を用いたキャスト法、塗布法あるいはスピンコート法などや、透明ポリマーとの同時蒸着などによっても形成することができる。

【0032】本発明のトリアミン化合物を含む正孔輸送層は、該トリアミン化合物のみからなる単層構造でもよいし、該トリアミン化合物と、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている物質の層との複層構造であってもよい。さらには、該トリアミン化合物と有機電界発光素子の正孔注入層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造であってもよい。このような材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。本発明のトリアミン化合物を含む正孔輸送層は、例えば、該トリアミン化合物と、必要に応じて他の正孔注入層材料とを用いて、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法などにより形成することができる。

1 8

*入層、あるいは本発明のトリアミン化合物を含む正孔注入層を陽極と接する側に位置させるのが好ましい。

【0029】上記の従来公知の電子伝達化合物において好ましいものとしては、例えば

【0030】

【化12】

※【0033】本発明のトリアミン化合物を含む有機発光層は、該トリアミン化合物と、有機電界発光素子の有機発光層材料として従来より使用されている有機発光層材料の両方を含む層とするのが好ましいが、該トリアミン化合物からなる層と従来より使用されている物質の層との複層構造であってもよい。さらには、該トリアミン化合物と有機電界発光素子の有機発光層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む複層構造であってもよい。該トリアミン化合物を含む有機発光層は、該トリアミン化合物と他の有機発光層材料とを用いて、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法などにより形成することができる。

【0034】本発明の有機電界発光素子においては、有機発光層を有する有機化合物中に、一般式（I）で表されるトリアミン化合物を含有させればよく、前記に素子構成を例示したように、具体的には有機発光層、正孔輸送層、正孔注入層の少なくとも一層が、このトリアミン化合物を含むものであればよい。この場合において、一般式（I）で表されるトリアミン化合物を含有する層が有機発光層である場合には、正孔輸送層及び／又は正孔注入層に、このトリアミン化合物を含む層を採用するのが好ましい。

【0035】本発明の有機電界発光素子において、本発明のトリアミン化合物を含む層以外は、従来の有機電界発光素子と同様の材料を用いて形成することができる。

例えば、陽極の材料としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。この陽極は、例えば蒸着法やスパッタリング法などの方法で、上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。有機発光層からの発光を陽極より取り出す場合、該陽極の透過率は10%より大きいことが望ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。この陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0036】一方、陰極の材料としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。該陰極材料の具体例としては、ナトリウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、Al/Al₂O₃、Al-Li、インジウムなどが挙げられる。この陰極は、蒸着法やスパッタリング法などの方法で、上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。有機発光層からの発光を陰極より取り出す場合、該陰極の透過率は10%より大きいことが望ましい。また、この陰極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。該陰極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選択される。

【0037】なお、有機発光層からの発光を効率よく取り出す観点からは、上記陽極及び陰極の少なくとも一方を透明又は半透明物質により形成するのが好ましい。そして、電子注入層には、従来公知のSi系、SiC系、CdS系などの結晶性ないし非結晶性材料を用いることができる。

【0038】また、本発明の有機電界発光素子における有機発光層を、本発明のトリアミン化合物と他の物質とにより形成する場合、トリアミン化合物以外の他の有機発光層材料としては、例えば多環縮合芳香族化合物や、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチルベンゼン系化合物などの薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。

【0039】ここで、上記多環縮合芳香族化合物の具体例としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格などを含む縮合環発光物質や、8～20個、好ましくは8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などが挙げられる。また、上記ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤としては、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-

ジ-7-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール;4,4'-ビス(5,7-7-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン;4,4'-ビス(5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン;2,5-ビス(5,7-ジ-7-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン;2,5-ビス(5-(α,α-ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン;2,5-ビス(5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)-3,4-ジフェニルチオフエン;2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン;4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル;5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾオキサゾール;2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト(1,2-d)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0040】上記金属キレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン)などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオンなどが挙げられる。

【0041】また、上記ジスチルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン;1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン;1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン;ジスチルベンゼン;1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン;1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン;1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン;1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0042】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルピラジン誘導体も有機発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、

10

20

30

40

50

21

2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス〔2-(1-ナフチル)ビニル〕ピラジン; 2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス〔2-(4-ビフェニル)ビニル〕ピラジン; 2, 5-ビス〔2-(1-ピレニル)ビニル〕ピラジンなどが挙げられる。

【0043】その他、欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリデン誘導体を有機発光層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン; 4, 4'-ビフェニレンジメチリデン; 2, 5-キシリレンジメチリデン; 2, 6-ナフチレンジメチリデン; 1, 4-ビフェニレンジメチリデン; 1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン; 9, 10-アントラセンジイルジメチリデン; 4, 4'-(2, 2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル)ビフェニル; 4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルなど、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0044】さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号公報に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号公報及び同2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体も、有機発光層の材料として用いることができる。

【0045】これらの有機発光層材料は、所望の発光色や性能などに応じて適宜選ばれる。なお、本発明の有機電界発光素子における有機発光層は、米国特許第4, 769, 292号明細書に開示されているように、蛍光物質を加えて形成してもよい。この場合のベースとなる物質は、本発明のトリアミン化合物であってもよいし、該トリアミン化合物以外の有機発光層材料であってもよい。さらには、該トリアミン化合物と有機発光層材料との混合物であってもよい。蛍光物質を加えて有機発光層を形成する場合、蛍光物質の添加量は数モル%以下が好ましい。該蛍光物質は電子と正孔との再結合にตอบสนองして発光するため、発光機能の一部を担うことになる。

【0046】本発明の有機電界発光素子における正孔輸送層は、正孔注入層あるいは有機発光層が本発明のトリアミン化合物を含んでいれば、該トリアミン化合物を含む層であってもよいし、該トリアミン化合物を含まない層であってもよい。本発明のトリアミン化合物以外の正孔輸送層材料としては、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている種々の物質を用いることができる。

【0047】このような正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書等

22

参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等参照)、スチリネアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)などを挙げることができる。

【0048】さらに、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、導電性高分子オリゴマー(特開平1-

10

20

30

40

50

211399号公報)、特に含チオフェンオリゴマーなど挙げられる。

【0049】本発明の有機電界発光素子は、前記の層以外に、層間の付着性を改善するための層を有していてもよい。このような層、例えば有機発光層と陰極との付着性を改善するための層の材料の具体例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(8-キノリノール)インジウムなどのキノリノール金属錯体系化合物を挙げることができる。

【0050】以上説明した本発明の有機電界発光素子は、その構成に応じて、例えば以下のようにして製造することができる。

(a)陽極/有機発光層(本発明のトリアミン化合物を含む)/陰極の構成を有する有機電界発光素子の製造—1—

まず、適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に本発明のトリアミン化合物を含む薄膜を形成することにより、有機発光層を設ける。このトリアミン化合物を含む薄膜の形成は真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法などの方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。

【0051】該トリアミン化合物を含む薄膜の形成に当たって真空蒸着法を適用する場合、その蒸着条件は、使用するトリアミン化合物及び他の化合物の種類、目的とする有機発光層の結晶構造や会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim 400^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/sec}$ 、基板温度 $-50\sim +300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0052】このようにして有機発光層を形成したのち、この有機発光層上に陰極物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機電界発光素子が得られる。なお、この有機電界発光素子の製造においては、製造順を逆にして、基板上に陰極/有機発光層/陽極の順に作製することも可能である。

【0053】(b)陽極/有機発光層(本発明のトリアミン化合物を含む)/陰極の構成を有する有機電界発光素子の製造—2—

まず、適当な基板上に、上記(a)の場合と同様にして陽極を作製する。次いで、この陽極上に正孔輸送層材料、有機発光層材料、電子注入層材料、結着剤(ポリビニルカルバゾールなど)などを含む溶液を塗布することにより、有機発光層を設ける。

【0054】次に、陰極物質からなる薄膜を、上記

(a)の場合と同様にして有機発光層上に形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機電界発光素子が得られる。なお、有機発光層は、上記のようにして形成した層の上に、所望の有機発光層材料の薄膜を真空蒸着法などにより形成して複層構造としてもよい。あるいは、正孔輸送層材料や電子注入層材料と共に、有機発光層材料を同時蒸着させることにより、有機発光層を形成してもよい。

【0055】(c)陽極/正孔輸送層(本発明のトリアミン化合物を含む)/有機発光層/陰極の構成を有する有機電界発光素子の製造

まず、適当な基板上に、上記(a)の場合と同様にして陽極を作製する。次いで、この陽極上に本発明のトリアミン化合物の薄膜を形成することにより正孔輸送層を設ける。この正孔輸送層の形成は、上記(a)における有機発光層(本発明のトリアミン化合物を含む)の形成と同様にして行うことができる。

【0056】次に、正孔輸送層上に、所望の有機発光層材料を用いて有機発光層を設ける。有機発光層は、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法などの方法により有機発光層材料を薄膜化することにより形成することができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この後、陰極物質からなる薄膜を上記(a)の場合と同様にして有機発光層上に形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機電界発光素子が得られる。なお、この有機電界発光素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に陰極/有機発光層/正孔輸送層/陰極の順に作製することが可能である。

【0057】(d)陽極/正孔輸送層(本発明のトリアミン化合物を含む)/有機発光層/電子注入層/陰極の構成を有する有機電界発光素子の製造

まず、適当な基板上に、上記(c)の場合と同様にして陽極、正孔輸送層(本発明のトリアミン化合物を含む)及び有機発光層を形成する。

【0058】有機発光層の形成後、この有機発光層上に電子伝達化合物からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して、電子注入層を形成する。この後、陰極物質からなる薄膜を上記(c)の場合と同様にして電子注入層上に形成して、陰極を作成する。これにより目的とする有機電界発光素子が得られる。なお、この有機電界発光素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に陰極/電子注入層/有機発光層/正孔輸送層/陽極の順に作製することが可能である。

【0059】(e)陽極/正孔注入層(本発明のトリアミン化合物を含む)/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層/陰極の構成を有する有機電界発光素子の製造

まず、適当な基板上に、前記(a)の場合と同様にして

陽極を作製する。次いで、この陽極上に本発明のトリアミン化合物の薄膜を形成することにより、正孔注入層を設ける。このトリアミン化合物からなる薄膜は、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法などの方法により作製することができるが、均質な膜が得やすく、かつピンホールが形成されにくい等の点より、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法を用いる場合、前記(a)の場合と同様の方法で薄膜が作製できる。

【0060】正孔注入層の形成後、この層上に正孔輸送層、有機発光層、電子注入層及び陰極を前記(d)と同様に形成する。この方法により、本発明の有機電界発光素子が得られる。なお、この有機電界発光素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に、陰極／電子注入層／有機発光層／正孔輸送層／正孔注入層／陽極の順に作製することが可能である。

【0061】このようにして製造することができる本発明の有機電界発光素子は、陽極を＋、陰極を－の極性にして5～40Vの直流電圧を印加することにより、発光を生じる。逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。また、交流電圧を印加した場合には、陽極が＋、陰極が－の極性になったときのみ発光が生じる。なお、交流電圧を印加する場合、交流の波形は任意でよい。

【0062】

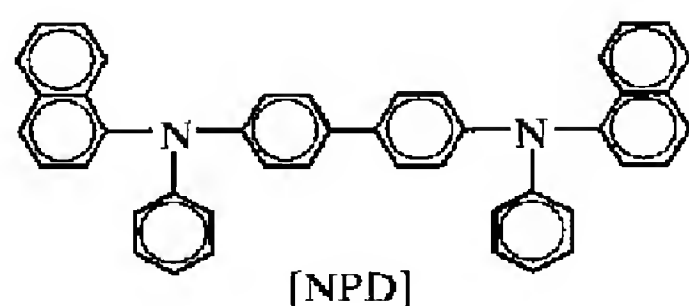
【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。この透明支持基板を真空蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ボート3つを用意してそれぞれにTA-1(Tg=108℃)を500mg、以下に示す構造のNPD(N,N'-ジ-(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ベンジジン)を200mg、最後にトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)を200mg入れ、真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

【0063】

【化13】



【0064】そして、まずTA-1入りのボートを加熱

してTA-1を基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次いでNPD入りの前記ボートを加熱しNPDを蒸発させて、膜厚20nmの正孔輸送層を成膜した。さらに最後のボートからAlq(有機発光層)を60nm堆積させた。次に、これを真空槽から取り出して、上記発光層の上にステンレススチール製マスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。さらに、タングステン製バスケットに銀(Ag)ワイヤー0.5g入れ、また別のモリブデン製ボートにマグネシウム(Mg)リボン1gを入れた。真空槽内を 1×10^{-4} Paまで減圧して、Mgを1.8nm/s、同時にAgを0.1nm/sの蒸発速度で蒸着して陰電極を作製した。

【0065】得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度4.2mA/cm²、輝度148cd/m²、効率1.8ルーメン/Wであった。初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命(輝度が半分になる時間)が4300時間であった。この素子を100℃の恒温槽中で20時間保存しても初期効率は全く変化しなかった。

【0066】実施例2

実施例1においてTA-1に代えてTA-2(Tg=112℃)を用いた以外は同様にして有機電界発光素子を作製し評価した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度3.7mA/cm²、輝度124cd/m²、効率1.8ルーメン/Wであった。初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命が3900時間であった。この素子を100℃の恒温槽中で20時間保存しても初期効率は全く変化しなかった。

【0067】実施例3

実施例1においてTA-1に代えてTA-3(Tg=110℃)を用いた以外は同様にして有機電界発光素子を作製し評価した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度3.9mA/cm²、輝度127cd/m²、効率1.7ルーメン/Wであった。初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命が3700時間であった。この素子を100℃の恒温槽中で20時間保存しても初期効率は全く変化しなかった。

【0068】実施例4

実施例1においてTA-1に代えてTA-43(Tg=138℃)を用いた以外は同様にして有機電界発光素子を作製し評価した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度4.0mA/cm²、輝度139cd/m²、効率1.8ルーメン/W

27

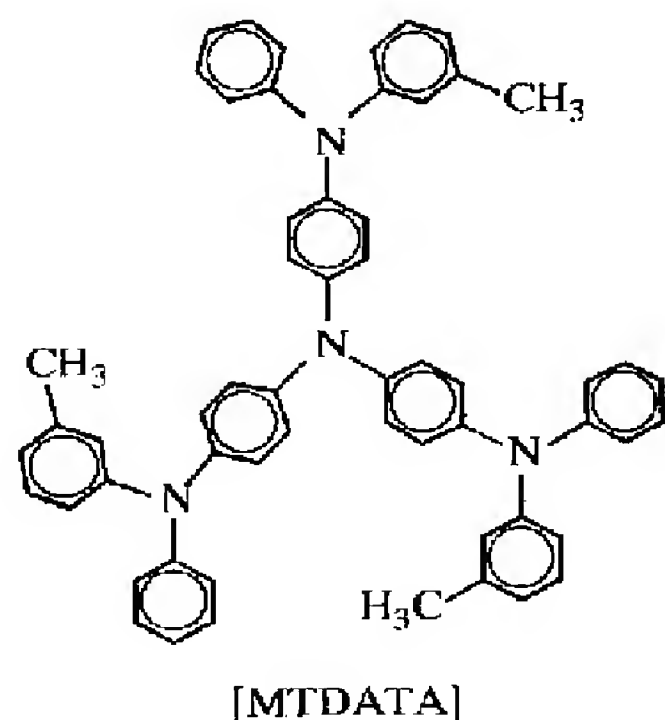
Wであった。初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命が4100時間であった。この素子を100℃の恒温槽中で20時間保存しても初期効率は全く変化しなかった。

【0069】比較例1

実施例1において、TA-1に代えて、下記構造のMTDATA(4, 4', 4''-トリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン、T_g=78℃)を用いた以外は同様にして有機電界発光素子を作製し評価した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度3.8mA/cm²、輝度154cd/m²、効率2.1ルーメン/Wであった。初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命が4200時間であった。しかし、この素子を100℃の恒温槽中で20時間保存した後は、初期と同様の測定条件において、電流密度1.2mA/cm²、輝度22cd/m²、効率1.0ルーメン/Wと性能は大幅に低下し、耐熱性に劣ることが確認された。

【0070】

【化14】



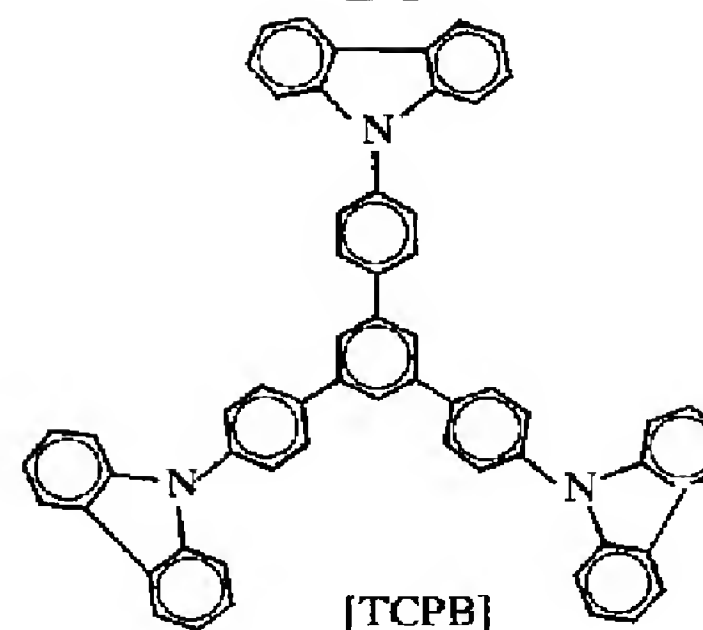
【0071】比較例2

実施例1において、TA-1に代えて以下に示すTCPB(1, 3, 5-トリス{4-(N-カルバゾリル)フェニル}ベンゼン、T_g=147℃)を用いた以外は同様にして有機電界発光素子を作製し評価した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度2.9mA/cm²、輝度107cd/m²、効率1.9ルーメン/Wと輝度に劣るものであった。また、初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命が1300時間と、寿命も短いことが確認された。

【0072】

【化15】

28

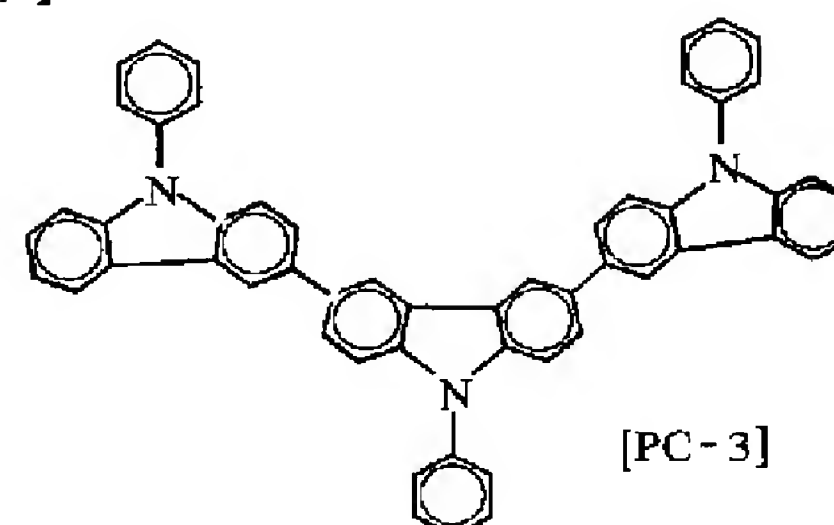


【0073】比較例3

実施例1において、TA-1に代えて以下に示すPC-3(N-フェニルカルバゾール3量体、T_g=142℃)を用いた以外は同様にして有機電界発光素子を作製し評価した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として6Vの電圧を印加すると、緑色に均一発光した。初期性能は6Vで電流密度3.0mA/cm²、輝度110cd/m²、効率1.9ルーメン/Wと輝度に劣るものであった。また、初期300cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命が700時間と、寿命も短いことが確認された。

【0074】

【化16】



【0075】次に、実施例1～4で使用したトリアミン化合物の製造例を示す。

参考例1 TA-1の合成

300ミリリットルの三つ口フラスコに4, 4'-ジブロモトリフェニルアミン(東京化成社製)を0.5g、カルバゾールを0.5g、炭酸カリウムを1g、銅粉を1g、そしてニトロベンゼンを200ミリリットル入れ、窒素気流下、200℃で48時間攪拌した。

【0076】その後、無機物をろ別し、母液を減圧下で留去した。そして、シリカゲルを担持したカラムを用いて、残渣を分離、精製した。得られた精製物をアセトニトリルを用いて再結晶し、0.24gの白色粉末を得た。この白色粉末をFD-MS(フィールドディフュージョン・マススペクトル)で分析したところ、TA-1の分子量(C₄₂H₂₉N₃=575)に対し、m/z=575というピークのみが観測されたため、TA-1と同定した。また、このものの赤外線吸収スペクトル(単位cm⁻¹)の吸収は、3420, 3040, 1590, 1505, 1500, 1270, 830, 740, 690

cm^{-1} に現れた。

【0077】参考例2 TA-2の合成

カルバソールに代えて、0.7gのフェノキサジン（東京化成社製）を用いた以外は、参考例1と同様の方法により、反応、精製、再結晶を行い、0.21gの淡黄色粉末を得た。

【0078】この淡黄色粉末をFD-MS分析したところ、TA-2の分子量（ $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_3 = 603$ ）に対し、 $m/z = 607$ というピークのみが観測されたため、TA-2と同定した。また、このものの赤外線吸収スペクトル（単位 cm^{-1} ）の吸収は、3410, 3040, 1600, 1500, 1280, 830, 730 cm^{-1} に現れた。

【0079】参考例3 TA-3の合成

カルバソールに代えて、0.8gのフェノキサジン（東京化成社製）を用いた以外は、参考例1と同様の方法により、反応、精製、再結晶を行い、0.18gの淡黄色粉末を得た。この淡黄色粉末をFD-MS分析したところ、TA-3の分子量（ $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_2 = 639$ ）に対し、 $m/z = 639$ というピークのみが観測されたため、TA-3と同定した。また、このものの赤外線吸収スペクトル（単位 cm^{-1} ）の吸収は、3400, 3040, 1600, 1490, 1280, 820, 730 cm^{-1} に現れた。

【0080】参考例4 TA-43の合成

300ミリリットルの三つ口フラスコに9-フェニルカルバゾール（アルドリッチ社製）を20g、ヨウ化カリウムを19g、そして酢酸を250ミリリットル入れて、窒素気流下、120℃で加熱溶解させた。その後、60℃まで放冷後、ヨウ素酸カリウムを25g加えて、紫色が消失するまで約1時間、120℃で加熱撹拌した。

【0081】室温まで放冷後、水100ミリリットルを加えてろ過を行い、母液が中性になるまで水で洗浄した。その後、アセトンから再結晶を行い、3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾールを37g得た。300ミリリットルの三つ口フラスコに3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾールを2g、カルバゾールを2g、銅粉を1g、およびニトロベンゼンを200ミリリットル入れ、窒素気流下、200℃で48時間加熱撹拌した。

10 【0082】その後、無機物をろ別し、母液を減圧下で留去した。そして、シリカゲルを担持したカラムを用いて、残渣を分離、精製した。得られた精製物をアセトニトリルを用いて再結晶し、0.8gの淡黄色粉末を得た。この淡黄色粉末をFD-MSで分析したところ、TA-43の分子量（ $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{N}_3 = 573$ ）に対し、 $m/z = 573$ というピークのみが観測されたため、TA-1と同定した。また、このものの赤外線吸収スペクトル（単位 cm^{-1} ）の吸収は、3400, 3020, 1590, 1500, 1290, 820, 720 cm^{-1} に現れた。

【0083】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層、特に正孔注入層や正孔輸送層に、カルバゾール系などの特定のトリアミン化合物を含有させたものであって、高輝度発光が可能で、かつ極めて長寿命であると共に耐熱性に優れるなどの特徴を有し、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

30 【0084】また、本発明のアミン化合物は、有機電界発光素子や電子写真感光体に用いた場合、極めて長寿命かつ耐熱性に優れる素子あるいは感光体を与えることができる。

PAT-NO: JP410226785A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10226785 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT
PUBN-DATE: August 25, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWAMURA, HISAYUKI	
HOSOKAWA, CHISHIO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09029938
APPL-DATE: February 14, 1997

INT-CL (IPC): C09K011/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic electroluminescent element being capable of high-luminance emission and having heat resistance and a long lifetime by incorporating a triamine compound having a specified structure as a hole injection material or a hole transport material in an organic compound layer.

SOLUTION: In an organic electroluminescent element composed of a pair of electrodes and an organic compound layer having at least an organic luminescent layer and sandwiched between the electrodes, a triamine compound represented by the formula [wherein Ar1 is an aryl having 6-18 nucleus carbon atoms; X1 to X3 are each a single bond, -O-, -S-, -(CH₂)_n- or -C(CH₂)₂; n is 1-6; and X1 may be null] is incorporated in the organic compound layer. It is desirable that the triamine compound is added to the organic luminescent layer or the organic compound layer (hole injection layer or hole transport layer) intervening between the anode and the organic luminescent layer, and it is particularly advantageous that it is added as a hole injection material to the hole injection layer.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO